

**NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

Patent Number: JP10106581  
Publication date: 1998-04-24  
Inventor(s): JINNO MARUO;; YAMAZAKI MIKIYA;; FUJIMOTO HIROYUKI;; SUNAKAWA TAKUYA;;  
NOMA TOSHIYUKI;; NISHIO KOJI  
Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO LTD  
Requested  
Patent: ☐ JP10106581  
Application  
Number: JP19960274182 19960924  
Priority Number  
(s):  
IPC  
Classification: H01M4/66; H01M4/02; H01M10/40  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a battery, of which capacitance is hard to be lowered and which has excellent charging and discharging cycle characteristics, by adhering the carbon material with the layered crystal structure to a collector, which is formed of a magnet, so as to form a negative electrode, and inserting a specified transition metal into a clearance between layers of the carbon material.

**SOLUTION:** Potassium is inserted into a clearance between layers of natural graphite by the gas phase reaction, and the natural graphite, in which the potassium is inserted, at 100 atom parts, chloride of transition metal at 0.1 atom parts of transition metal conversion, and di-methylcarbonate as a solvent are mixed so that the potassium is replaced with the transition metal. Thereafter, this natural graphite is heated at 500 deg.C in the vacuum condition. Continuously, this natural graphite at 95wt. parts and 5wt. %-N-methyl-2-pyrrolidone solution of polyvinylidene fluoride of 5 pts.wt. to are kneaded so as to adjust the slurry. Both surfaces of a negative electrode collector are coated with this slurry, and heated at 150 deg.C for two hours in the vacuum condition so as to obtain a negative electrode.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-106581

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/66  
4/02  
10/40

H 0 1 M 4/66  
4/02  
10/40

A  
D  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平8-274182

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 9 月24日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

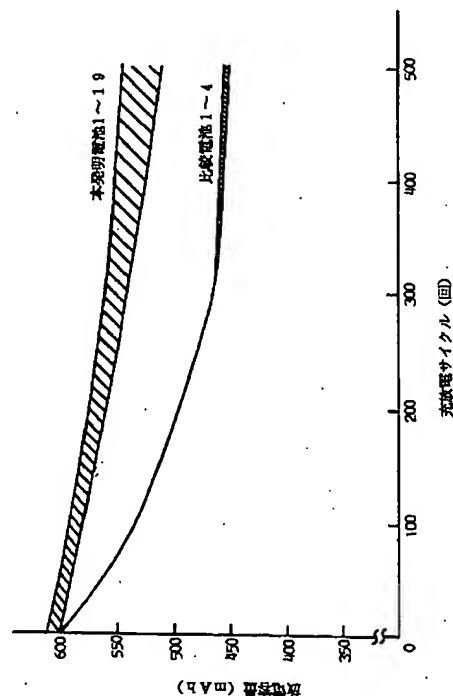
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【構成】負極の集電体として磁石が使用されており、且つ負極の炭素材料の層間に、Ti、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni 及び Zn よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の遷移金属が所定量挿入されている。

【効果】負極の炭素材料と集電体との附着性が良いので、充放電サイクル特性に優れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な層状の結晶構造をなす炭素材料を集電体に付着せしめて成る負極を備える非水電解質二次電池において、前記集電体として磁石が使用されており、且つ前記炭素材料の層間に、Ti、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni及びZnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属が炭素100原子に対して0.01～10原子の割合で挿入されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】前記磁石が、Ni、Fe、Cr、Mn及びCoよりなる群から選ばれた少なくとも1種の磁性体を磁化して作製されたものである請求項1記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な層状の結晶構造をなす炭素材料を有する負極を備えた非水電解質二次電池に係わり、詳しくはその充放電サイクル特性を改善することを目的とした、負極の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水電解質二次電池の負極材料として、活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な層状の結晶構造をなす炭素材料が、充放電時の可逆性に優れるなどの理由から、注目されている。

【0003】炭素材料を用いた負極（炭素負極）は、主に、黒鉛等の炭素粉末を、ポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液と混合して得たスラリーを、集電体に塗布し、乾燥して、炭素層を集電体の表面に形成する方法により作製されている。

【0004】しかしながら、ポリフッ化ビニリデンは炭素材料を一体化する結着剤としては優れているものの、炭素層と集電体との付着性が良くないので、これを炭素負極に用いた非水電解質二次電池には、充放電を繰り返すと、炭素材料が集電体から剥離し、内部抵抗の上昇などに因り電池容量が急激に低下するという問題がある。

【0005】この問題を改善するべく、特開平6-163031号公報では、炭素負極の結着剤として、ポリフッ化ビニリデンに代えてポリイミド樹脂又はポリビニルホルマール樹脂を用いることが提案されているが、未だ充分とは言いがたい。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、負極の炭素層と集電体との付着性が良く、充放電サイクルを繰り返しても電池容量が低下しにくい、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

の本発明に係る非水電解質二次電池（本発明電池）は、活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な層状の結晶構造をなす炭素材料を集電体に付着せしめて成る負極を備える非水電解質二次電池において、前記集電体として磁石が使用されており、且つ前記炭素材料の層間に、Ti、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni及びZnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属が炭素100原子に対して0.01～10原子の割合で挿入されていることを特徴とする。

【0008】活物質イオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な層状の結晶構造をなす炭素材料としては、コークス及び黒鉛が例示される。負極の集電体としては、銅箔が例示される。

【0009】炭素材料の層間への遷移金属の挿入量は炭素材料100原子に対して0.01～10原子に規制される。同挿入量がこの範囲を外れると充放電サイクル特性が低下する。

【0010】本発明電池の炭素負極は、炭素材料の層間に遷移金属が挿入されており、集電体として磁石が用いられているので、炭素層と集電体との付着性が良い。このため、本発明電池は充放電サイクルを繰り返した際に炭素層が集電体から剥離しにくい。すなわち、充放電サイクル特性に優れる。本発明は、例えば、リチウム二次電池に適用して好適である。

## 【0011】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

## 【0012】（実験1）

【正極の作製】LiCoO<sub>2</sub>粉末90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部の5重量%N-メチルー2-ピロリドン溶液とを混練してスラリーを調製し、これらのスラリーをドクターブレード法により正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、真空下にて150℃で2時間加熱処理し、圧延して、帯状の正極を作製した。

【0013】【負極の作製】天然黒鉛の層間に気相反応法でK（カリウム）を挿入し、このKを挿入した天然黒鉛を100原子部と、表1に示す各遷移金属の塩化物を遷移金属換算で0.1原子部と、溶媒としてのジメチルカーボネートとを5時間攪拌混合して、層間のKを各遷移金属で置換した。その後、この天然黒鉛をジメチルカーボネートで洗浄した後、150℃に加熱してジメチルカーボネートを除去し、さらに真空下にて500℃で加熱処理して、層間に各遷移金属が挿入された天然黒鉛を得た。次いで、この天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部の5重量%N-メチルー2-ピロリドン溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により負極集電体の両面に塗

布し、真空下にて150°Cで2時間加熱処理し、圧延して、帯状の負極を作製した。負極集電体は、ニッケルめっきした銅箔を次に示す方法で磁化したものを使用した。

【0014】

【表1】

電池	遷移金属	1サイクル 目の放電容量 (mAh)	500 サイクル 目の放電容量 (mAh)
A1	Ti	610	520
A2	V	605	515
A3	Nb	600	520
A4	Cr	600	535
A5	Mo	605	510
A6	Mn	600	540
A7	Fe	605	545
A8	Co	600	540
A9	Ni	600	535
A10	Zn	600	510
B1	挿入せず	600	450

【0015】〈磁化方法〉直径200mm、長さ400mmのフープ状にしたニッケルめっきした銅箔を、エナメル線コイル（コイル径：205mm、コイル長：450mm、巻き数：450回；線径：1mm）の中に挿入した後、エナメル線コイルに3Aの直流電流を3時間通電して、磁化した。

【0016】〔リチウム二次電池の作製〕上記の正極及び負極を用いて、AAサイズのリチウム二次電池A1～A10（本発明電池）及びB1（比較電池）を作製した。なお、セパレータとしてポリプロピレン製の微多孔膜を、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットル溶かした溶液を、それぞれ使用した。

【0017】〔充放電サイクル試験〕各電池について、200mAで4.2まで充電した後、200mAで2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の放電容量と500サイクル目の放電容量を求めた。結果を先の表1に示す。

【0018】表1より、天然黒鉛の層間に本発明で規制する特定の遷移金属を挿入した本発明電池A1は、天然黒鉛をそのまま使用した比較電池B1に比べて、500

サイクル目の放電容量が大きく、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【0019】（実験2）この実験では、天然黒鉛の層間に挿入する遷移金属の量と充放電サイクル特性の関係を調べた。すなわち、天然黒鉛100原子に対するFe（鉄）の挿入量を、0.005原子、0.01原子、1原子、5原子、9原子、10原子又は11原子としたこと以外は実験1と同様にしてリチウム二次電池A11～A15（本発明電池）及びB2、B3（比較電池）を作製し、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を表2に示す。表2には、本発明電池A7及び比較電池B1の結果も示してある。

【0020】

【表2】

電池	鉄の挿入量 (原子)	1サイクル 目の放電容量 (mAh)	500 サイクル 目の放電容量 (mAh)
B1	挿入せず	600	450
B2	0.005	605	450
A11	0.01	600	520
A7	0.1	605	545
A12	1	605	530
A13	5	600	525
A14	9	600	520
A15	10	595	510
B3	11	600	450

【0021】表2より、充放電サイクル特性を大きく改善するためには、天然黒鉛の層間へのFeの挿入量を、天然黒鉛100原子に対して0.01～10原子とする必要があることが分かる。

【0022】（実験3）この実験では、負極集電体の種類と充放電サイクル特性の関係を調べた。すなわち、負極集電体として、表3に示すもの（A16～A19の負極集電体は磁化したもの）を使用したこと以外は本発明電池A7の作製と同様にしてリチウム二次電池A16～A19（本発明電池）及びB4（比較電池）を作製し、実験1と同じ条件の充放電サイクル試験を行った。結果を表3に示す。表3には、本発明電池A7の結果も示してある。

【0023】

【表3】

電池	負極の集電体	1サイクル 目の放電容量 (mAh)	500サイクル 目の放電容量 (mAh)
A7	ニッケルめっきした銅	605	545
A16	ニッケル	600	540
A17	ニッケルめっきした鉄	605	535
A18	Fe-Cr-Mn合金	600	530
A19	Fe-Ni-Mn合金	600	525
B4	銅	600	455

【0024】表3より、充放電サイクル特性を改善するためには、天然黒鉛の層間に特定の遷移金属を挿入するだけでは不十分であり、さらに負極集電体として磁石を使用する必要があることが分かる。なお、図1に、本発明電池A1～19及び比較電池B1～B4の充放電サイクル特性図を示す。

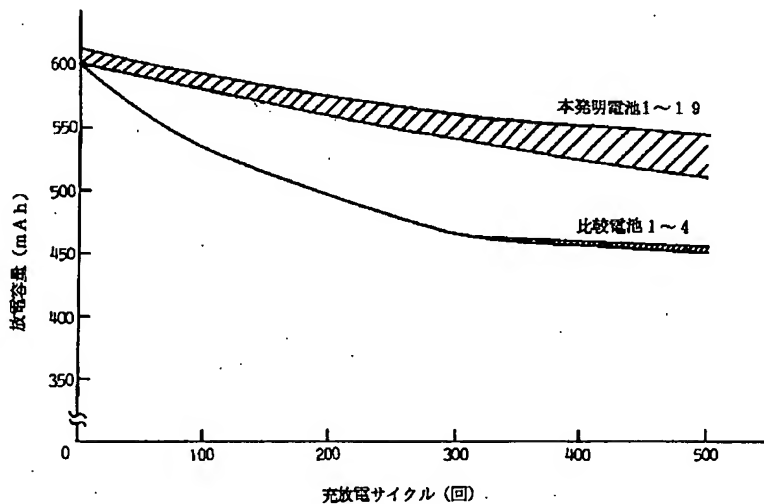
【0025】

【発明の効果】本発明電池は、負極の炭素材料と集電体との付着性が良いので、充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 砂川 拓也  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内